



日本国特許庁 RECEIVED

JAPAN PATENT OFFICE FEB 27 2002

TC-2800 MAIL ROOM

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 4月23日

出願番号

Application Number:

特願2001-124300

出願人

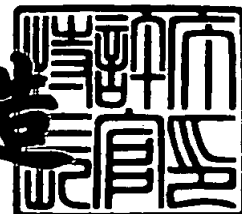
Applicant(s):

古河電気工業株式会社

2001年 6月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3056469

【書類名】 特許願

【整理番号】 A01088

【提出日】 平成13年 4月23日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01S 03/18

【発明の名称】 半導体レーザ素子及びその作製方法

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

【氏名】 清水 均

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

【氏名】 熊田 浩仁

【特許出願人】

【識別番号】 000005290

【氏名又は名称】 古河電気工業株式会社

【代表者】 古河 潤之助

【代理人】

【識別番号】 100096231

【弁理士】

【氏名又は名称】 稲垣 清

【選任した代理人】

【識別番号】 100095326

【弁理士】

【氏名又は名称】 畑中 芳実

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-230553

【出願日】 平成12年 7月31日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 029388

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9305593

【包括委任状番号】 9302325

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体レーザ素子及びその作製方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 GaAs 基板上に、光を発生する活性層と、光を閉じ込めるクラッド層とを有し、発生した光からレーザ光を得る共振器構造を備えて、基板に平行な方向にレーザ光を放射する端面出射型半導体レーザ素子、又は基板上に、一对の半導体多層膜反射鏡と、一对の半導体多層膜反射鏡の間に配置され、光を発生する活性層とを有し、発生した光からレーザ光を得る共振器構造を備えて、基板に直交する方向にレーザ光を放射する面発光型半導体レーザ素子において、

上記活性層が、III 族中の In 組成が 30% 以上の  $Ga_x In_{1-x} As_{1-y} Sb_y$  井戸層 ( $0.003 \leq y \leq 0.008$ ) を有する単一又は多重量子井戸構造として形成されていることを特徴とする半導体レーザ素子。

【請求項 2】 発光波長が  $1.18 \mu m$  以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体レーザ素子。

【請求項 3】 GaAs 基板上に、光を発生する活性層と、光を閉じ込めるクラッド層とを有し、発生した光からレーザ光を得る共振器構造を備えて、基板に平行な方向にレーザ光を放射する端面出射型半導体レーザ素子、又は基板上に、一对の半導体多層膜反射鏡と、一对の半導体多層膜反射鏡の間に配置され、光を発生する活性層とを有し、発生した光からレーザ光を得る共振器構造を備えて、基板に直交する方向にレーザ光を放射する面発光型半導体レーザ素子において、

上記活性層が、III 族中の In 組成が 30% 以上の  $Ga_x In_{1-x} As_{1-y1-y2} N_{y1} Sb_{y2}$  井戸層 (但し、 $0 < y1 < 0.03$ 、 $0.002 \leq y2 \leq 0.06$ ) を有する単一又は多重量子井戸構造として形成されていることを特徴とする半導体レーザ素子。

【請求項 4】 障壁層が、 $GaN_y As_{1-y}$  ( $0 < y < 0.05$ ) 層として形成されていることを特徴とする請求項 3 に記載の半導体レーザ素子。

【請求項 5】 GaAs 基板上に、光を発生する活性層と、光を閉じ込める

クラッド層とを有し、発生した光からレーザ光を得る共振器構造を備えて、基板に平行な方向にレーザ光を放射する端面出射型半導体レーザ素子、又は基板上に、一対の半導体多層膜反射鏡と、一対の半導体多層膜反射鏡の間に配置され、光を発生する活性層とを有し、発生した光からレーザ光を得る共振器構造を備えて、基板に直交する方向にレーザ光を放射する面発光型半導体レーザ素子において、

上記活性層が、III 族中の In 組成が 30% 以上の  $Ga_x In_{1-x} As_{1-y_1-y_2} N_{y_1} Sb_{y_2}$  井戸層（但し、 $0 < y_1 < 0.03$ ）を有する単一又は多重量子井戸構造として形成され、

障壁層が、 $GaN_y As_{1-y}$  ( $0 < y < 0.05$ ) 層として形成されていることを特徴とする半導体レーザ素子。

【請求項 6】 発光波長が  $1.24 \mu m$  以上であることを特徴とする請求項 3 から 5 のうちのいずれか 1 項に記載の半導体レーザ素子。

【請求項 7】 III 族中の In 組成が 30% 以上の  $Ga_x In_{1-x} As_{1-y} Sb_y$  井戸層（但し、 $0.003 \leq y \leq 0.008$ ）を有する単一又は多重量子井戸構造の活性層を備える半導体レーザ素子の作製方法であって、

各化合物半導体層を分子線エピタキシー法によりエピタキシャル成長させて、共振器構造を構成する化合物半導体層の積層構造を形成することを特徴とする半導体レーザ素子の作製方法。

【請求項 8】 III 族中の In 組成が 30% 以上の  $Ga_x In_{1-x} As_{1-y_1-y_2} N_{y_1} Sb_{y_2}$  井戸層（但し、 $y_1 < 0.03$ 、 $0.002 \leq y_2 \leq 0.06$ ）を有する単一又は多重量子井戸構造の活性層を備える半導体レーザ素子の作製方法であって、

各化合物半導体層を分子線エピタキシー法によりエピタキシャル成長させて、共振器構造を構成する化合物半導体層の積層構造を形成することを特徴とする半導体レーザ素子の作製方法。

【請求項 9】 III 族中の In 組成が 30% 以上の  $Ga_x In_{1-x} As_{1-y_1-y_2} N_{y_1} Sb_{y_2}$  井戸層（但し、 $y_1 < 0.03$ 、 $0.002 \leq y_2 \leq 0.06$ ）及び  $GaAs$  障壁層を有する単一又は多重量子井戸構造の活性層を備える半導体レ

ーザ素子の作製方法であって、

共振器構造を構成する化合物半導体層の積層構造を形成した後、 $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y_1-y_2}N_{y_1}Sb_{y_2}$ 井戸層の $y_1$ が、 $0 < y_1 < 0.007$ のとき、積層構造に $570^\circ\text{C}$ 以上 $630^\circ\text{C}$ 以下の範囲の温度で熱処理を施し、 $0.007 \leq y_1 < 0.03$ のとき、積層構造に $670^\circ\text{C}$ 以上 $730^\circ\text{C}$ 以下の範囲の温度で熱処理を施すことを特徴とする半導体レーザ素子の作製方法。

【請求項10】 III族中のIn組成が30%以上の $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y_1-y_2}N_{y_1}Sb_{y_2}$ 井戸層（但し、 $y_1 < 0.03$ 、 $0.002 \leq y_2 \leq 0.06$ ）及び $GaN_yAs_{1-y}$ （ $0 < y < 0.05$ ）障壁層を有する単一又は多重量子井戸構造の活性層を備える半導体レーザ素子の作製方法であって、

共振器構造を構成する化合物半導体層の積層構造を形成した後、積層構造に $675^\circ\text{C}$ 以上 $725^\circ\text{C}$ 以下の範囲の温度で熱処理を施すことを特徴とする半導体レーザ素子の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体レーザ素子に関し、更に詳細には、低しきい値で、温度特性に優れた、主として発光波長 $0.9\mu\text{m}$ から $1.65\mu\text{m}$ の半導体レーザ素子、特に、波長 $1.2\mu\text{m}$ から $1.3\mu\text{m}$ 帯の長波長帯の半導体レーザ素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

発光波長 $1.2$ から $1.3\mu\text{m}$ 帯の半導体レーザ素子が、光通信加入者用のデバイスの光源として注目されている。

従来、発光波長 $1.3\mu\text{m}$ 帯の半導体レーザ素子として、InP基板上に形成されたGaInAsP系半導体レーザ素子が開発されているものの、この材料系は、しきい値の特性温度が $50\text{K}$ ～ $70\text{K}$ と低く、温度特性が悪いことが問題になっている。

半導体レーザをデバイスの光源として各家庭に配置するためには、レーザ送信

モジュールの低価格化が必要であって、冷却素子を必要としない、温度特性に優れた長波長帯半導体レーザが強く求められている。

## 【0003】

そこで、温度特性に優れた長波長帯半導体レーザの開発が鋭意進められていて、その一つとして、活性層として波長 $1.25\mu\text{m}$ から $1.3\mu\text{m}$ 帯のGaInNAsを用いた共振器構造をGaAs基板上に形成することにより、特性温度を $180\text{K}$ 程度まで上げることができると報告されている〔1〕。そして、実験的にも、 $130\text{K}\sim 270\text{K}$ 程度の高温度特性が確認されている。

〔1〕 M.Kondow et al., Jpn.J.Appl.Phys., vol.35(1996)pp.1273-1275

## 【0004】

また、発光波長 $1.2\mu\text{m}$ 帯の高歪GaInAs半導体レーザ素子により、 $140\text{K}\sim 170\text{K}$ 程度の高特性温度を実現したと報告されている〔2〕。尚、波長 $1.2\mu\text{m}$ 帯半導体レーザは、市販のSM光ファイバーのシングルモードに対するカットオフ波長が $1.2\mu\text{m}$ であることから、LAN用光源としても注目されている。

〔2〕 F.Koyama et al., IEEE Photon.Technol.Lett., vol.12(2000)pp.125-127

## 【0005】

ここで、図3を参照して、発光波長 $1.2\mu\text{m}$ 帯の従来の高歪GaInAs半導体レーザ素子の構成を説明する。図3は発光波長 $1.2\mu\text{m}$ 帯の従来の高歪GaInAs半導体レーザ素子のエピタキシャル構造の断面図である。

発光波長 $1.2\mu\text{m}$ 帯の従来の高歪GaInAs半導体レーザ素子40は、例えば、図3に示すように、 $n\text{-GaAs}$  (100) 面基板42上に、順次、成膜された、膜厚 $0.2\mu\text{m}$ の $n\text{-GaAs}$ バッファ層44、膜厚 $1.5\mu\text{m}$ の $n\text{-InGaP}$ クラッド層46、膜厚 $0.13\mu\text{m}$ のGaAs光閉じ込め層48、GaInAs活性層50、膜厚 $0.13\mu\text{m}$ のGaAs光閉じ込め層52、膜厚 $1.5\mu\text{m}$ の $p\text{-InGaP}$ クラッド層54、及び膜厚 $0.35\mu\text{m}$ の $p\text{-GaAs}$ コンタクト層56の積層構造を備えている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来の波長  $1.2 \mu\text{m}$  帯の高歪  $\text{GaInAs}$  半導体レーザ素子では、圧縮歪量  $2.8\%$  程度という高歪系半導体層を活性層として用いる必要があり、3次元成長が始まる臨界膜厚が  $4 \text{ nm}$  程度と薄く、実用的なプロセス条件では、波長  $1.12 \mu\text{m}$  程度以上に長波長化することは難しい。特に、分子線エピタキシー (MBE) 成長では、マイグレーション長が大きいので難しい。ここで、「高歪」とは、歪み量が  $1.5\%$  以上の場合を指す。

## 【0007】

また、 $\text{GaInNAs}$  半導体レーザ素子では、波長  $1.3 \mu\text{m}$  帯で低しきい値化を実現するには、高歪  $\text{GaInAs}$  ( $\text{In}$  組成  $40\%$  程度) に  $\text{N}$  を  $\text{V}$  族比で  $0.6\%$  程度添加し、全体の歪量としては、 $2.7\%$  程度の歪量が必要である。

大きな歪量の問題に加えて、 $\text{GaInNAs}$  系は、原子半径の小さい  $\text{N}$  を構成元素として含むために、他の  $\text{V}$  族元素とうまく混合しないという問題があって、成長温度を低くして非平衡状態に近い状態で成長しないと、3次元成長してしまうという問題がある。低温成長させると、結晶欠陥が多数発生し、光学的品質の悪い結晶になってしまう。

## 【0008】

このような実情に鑑み、本発明の目的は、高歪  $\text{GaInAs}$  系、及び  $\text{GaInAsN}$  系の化合物半導体層の光学的及び結晶学的品質を向上させ、低しきい値で、且つ、特性温度の高い長波長帯半導体レーザを提供することである。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

ところで、高歪な材料層をエピタキシャル成長させるには、成長温度を低くする、 $\text{V}/\text{III}$  比を高くする、成長速度を高くする、サーファクタントを用いる等の方法がある。

サーファクタント〔3〕とは、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Te}$ 、 $\text{Sn}$  等の、表面に偏析し易い元素を用いて、表面エネルギーを下げ、表面拡散距離を小さくして3次元成長を抑制しようという方法である。成長方式はMBE、MOCVD法で行われる。

〔3〕 M.Copel et al., Phys.Rev.Lett.vol.63(1989)pp.632-635

サーファクタントを用いる通常の成長方式では、高歪層を成長させる前に成長



中断を行い、サーファクタントを1ML程度下地層上に積層する。続いて、高歪層を成長させる。高歪層の成長の際にはサーファクタントを添加せず、高歪層のみの材料で成長させる。つまり、高歪層の成長の際、サーファクタントは、最表面に偏析して、高歪層のエピタキシャル成長層には取り込まれない。

## 【0010】

本発明者は、高歪層の成長前にサーファクタントを下地層上に積層するのではなく、高歪層を成長する際に、III族と共に、V族比0.2%~2.5%程度の微量のSbを添加すること、つまり、1.2 $\mu$ m帯のGaInAs系半導体レーザ素子ではGaInAsSb層を、1.3 $\mu$ m帯のGaInNAs系半導体レーザ素子ではGaInNAsSb層を成長させることを考え、以下に述べる実験により、この有効性を実証して、本発明を発明するに到った。

## 【0011】

実験例1

先ず、実験例1として、発光波長1.2 $\mu$ m帯の半導体レーザ素子を作製するに当たり、高歪GaIn<sub>0.39</sub>As/GaAs単一量子井戸(SQW)活性層を形成するために、GaIn<sub>0.39</sub>AsにSbを添加する実験を行った。

本実験では、図4に示すように、n-GaAs(100)面基板62上に、MBE法によって、順次、膜厚0.2 $\mu$ mのn-GaAs( $n=2\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ )バッファ層64、膜厚0.25 $\mu$ mのn-In<sub>0.484</sub>Ga<sub>0.516</sub>P( $n=3\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ )クラッド層66、膜厚0.13 $\mu$ mのGaAs光閉じ込め層68、GaIn<sub>0.39</sub>AsSb/GaAs単一量子井戸活性層70、膜厚0.13 $\mu$ mのGaAs光閉じ込め層72、及び膜厚0.25 $\mu$ mのp-In<sub>0.484</sub>Ga<sub>0.516</sub>P( $p=5\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ )クラッド層74を成膜し、テスト積層構造体60を形成した。尚、MBE法に代えて、MOCVD法でも良い。

## 【0012】

GaIn<sub>0.39</sub>As単一量子井戸層は、圧縮歪2.8%という非常に高歪の材料である。ここでは、長波長化を考慮して、量子井戸層の設計膜厚を7.3nmとした。尚、GaInAs/GaAs系について、J.W.Matthews及びA.E.Blakesleeの臨界膜厚とIn組成との関係を計算したところ、臨界膜厚は4nmであった

本実験では、以下の条件で  $\text{GaIn}_{0.39}\text{As}$  単一量子井戸活性層にのみ  $\text{Sb}$  を添加して  $\text{GaInAsSb}$  単一量子井戸層を形成した。そして、 $\text{Sb}$  のフラックス (Torr) を種々変えて、 $\text{Sb}$  のフラックス量のフォトルミネッセンス (PL) 依存性を調べ、図5に示す結果を得た。尚、フラックス (Torr) は、基板に入射する分子線強度を基板位置での分圧で表示したものである。以下も、同様である。

$\text{GaInAsSb}$  層の成長条件は、

成膜チャンバ内の圧力 :  $9.0 \times 10^{-5} \text{Torr}$

成長温度 :  $440^\circ\text{C}$

クラッキング後の  $\text{AsH}_3$  のフラックス :  $8.5 \times 10^{-5} \text{Torr}$

$\text{GaInAsSb}$  井戸層の成長速度 :  $2.1 \mu\text{m/hr}$

ここで、 $\text{AsH}_3$  及び  $\text{PH}_3$  は、基板に到達する前に  $1000^\circ\text{C}$  で熱分解 (クラッキング) して供給している。

【0013】

図5は、フォトルミネッセンス (PL) 強度及び PL 波長の  $\text{Sb}$  フラックス量依存性を示している。図5から、 $\text{Sb}$  は高歪  $\text{GaInAs}$  層の成長に有効であり、最も高い PL 強度を得るためには、 $2 \times 10^{-7} \text{Torr}$  以上  $5 \times 10^{-7} \text{Torr}$  以下程度のフラックスで  $\text{Sb}$  を添加することが必要であると判った。

【0014】

## 実験例 2

実験例2として、 $\text{Sb}$  の  $\text{GaInAs}$  井戸層への取り込み量を調べるために、 $\text{Sb}$  のフラックスを種々に変えて  $\text{GaAsSb}$  層をエピタキシャル成長させ、 $\text{GaAsSb}$  膜中の  $\text{Sb}$  の含有率 (%) を調べ、図6にその結果を示した。実験例2での成長速度、 $\text{AsH}_3$  のフラックス、及び成長温度は、実験例1の  $\text{GaInAsSb}$  井戸層のエピタキシャル成長条件とほぼ同一に設定した。

$\text{Sb}$  は、図6に示すように、 $5 \times 10^{-6} \text{Torr}$  のフラックスまで線形関係で  $\text{GaAs}$  膜に取り込まれた。この  $\text{Sb}$  組成が、 $\text{InGaAsSb}$  中の  $\text{Sb}$  組成と同一であると仮定して、 $\text{GaInAsSb}$  の量子準位を計算した結果を図5中に示す

。この際、 $\Delta E_c = 0.7 \Delta E_g$ として計算した。 $Sb$ のフラックス量が $2 \times 10^{-6}$ Torrまでは、計算と比較的良好一致を示した。

PL強度が最も強くなる $2 \times 10^{-7}$ Torr (実験例1参照)では、 $GaInAsSb$ 膜の組成は $Ga_{0.61}In_{0.39}As_{0.9968}Sb_{0.0032}$ であって、微量の $Sb$ が膜に取り込まれることになる。従って、 $Sb$ は、サーファクタントとして働くのではなく、 $GaInAs$ 膜中に取り込まれ、サーファクタントライク (like) に振る舞うと言える。PL強度が強い領域は、3次元成長が抑制され、2次元成長が助長されていると推測される。つまり、 $Sb$ は、表面エネルギーを下げ、拡散長の拡張を抑制し、3次元成長を抑制する効果があると考えられる。

図6から、 $Sb$ のフラックスが $2 \times 10^{-7}$ Torrの時に、 $Sb$ 組成はV族組成比で0.32%であるので、高いPL強度を得るためには、図5から $Sb$ フラックスが $2 \times 10^{-7}$ Torr から $5 \times 10^{-7}$ Torr、すなわち、0.3%以上0.8%以下の範囲の $Sb$ の添加量が最適な量であると言える。

【0015】

### 実験例3

実験例3として、以下の成長条件で、 $Sb$ のフラックス (Torr) を種々変えて、 $GaInNAsSb$ 層の成長実験を行い、図7に示す結果を得た。テスト構造は、単一量子井戸層を $GaIn_{0.39}AsN_{0.0044}Sb$ で構成することを出いて、実験例1の積層構造と同じである。

$GaInAsNSb$ 層の成長条件は、

成膜チャンバ内の圧力 :  $9.5 \times 10^{-5}$ Torr

成長温度 :  $460^\circ\text{C}$

クラッキング後の $AsH_3$ のフラックス :  $8.5 \times 10^{-5}$ Torr

$GaInAsNSb$ 井戸層の成長速度 :  $2.1 \mu\text{m/h}$

【0016】

井戸層は、 $Sb$ が含まれていないとき、圧縮歪が2.7% ( $GaIn_{0.39}AsN_{0.0044}$ )であり、設計膜厚は7.3nmとした。また、RFにより励起した窒素ラジカルを窒素原料とした。更に、結晶性を回復させるために、 $GaInNAsSb$ 層の成長後に、窒素雰囲気中で半絶縁性 $GaAs$ ウエハをP抜け防止キャ

ップとしてエピタキシャル成長層側に面接触 (Face to Face) させて載せ、650℃で10分間アニールしている。

## 【0017】

図7はPL強度及びPL波長のSbフラックス量依存性を示す。図7から、 $5 \times 10^{-7}$ Torr以上 $1 \times 10^{-6}$ Torr以下程度のSbのフラックスが、高いPL強度を得る上で最適であることがわかる。

実験例2で述べた様に、同条件のGaAsSb層の成長から、Sbのフラックスが $1 \times 10^{-6}$ Torrの時に、Sb組成はV族比1.6%であり、N添加によるas-grownエピタキシャル成長層の波長シフトから、N組成はV族比0.44%と求まる。

実験例2と実験例3の結果から、組成に換算して、0.8%~1.6%のSbを添加することにより、GaInNAs層の光学特性が向上する。

## 【0018】

GaInNAsSb・SQWレーザの特性を更に調べるために、透過電子顕微鏡 (TEM) でSbの量を変化させたサンプルを観察した。図8(a)及び(b)は、それぞれ、 $2 \times 10^{-7}$ Torr及び $1 \times 10^{-6}$ TorrのSbフラックス量で成長させたGaInNAsSbのTEM像写真の写しである。

$2 \times 10^{-7}$ TorrのSbフラックスで成長したSQW層は、図8(a)に示すように、3次元成長し、 $1 \times 10^{-6}$ TorrのSbフラックス量で成長したSQWは、図8(b)に示すように、綺麗に2次元成長している。

図8(a)と(b)との比較から、Sbは、GaInNAs/GaAs系において、サーファクタントに類似した効果を有し、2次元成長から3次元成長へ変化する臨界膜厚を大きくできることが判る。

## 【0019】

また、発光波長を1.3μmに長波長化するためには、更にNを若干増加する必要があるが、その場合、Sb量を多少増加する必要がある。組成によって最適なSb量は異なるが、N組成が多いほど最適Sb量は多くなる。

実験例3では、N組成は0.44%で熱処理後のPL波長は、 $Sb = 1 \times 10^{-6}$ Torrで1.24μmであったが、今後の1.3μm帯へのWDMの展開を考え

ると、波長は $1.35\mu\text{m}$ 程度まで長波長化する必要がある。その際には、In組成にもよるが、N組成を1.5%程度まで増加する必要がある。

【0020】

必要なSbの上限としては、

1.6% (実験例3のSb量の最適値の最大値)

$\times 1.5\%$  (波長 $1.35\mu\text{m}$ までに必要なN量)  $\div 0.44\%$  (実験例3のN量)

$\approx 6\%$

である。

【0021】

Sbの下限としては、In組成を増加して長波長化を狙う場合に、N組成は0

1%程度で良いので、

0.8% (実験例3のSb量の最適値の最小値)

$\times 0.1\%$  ( $1.3\mu\text{m}$ 帯を実現するのに必要な最小のN量)  $\div 0.44\%$  (実験例3のN量)

$\approx 0.2\%$

である。

つまり、 $1.3\mu\text{m}$ 帯をカバーする為には、Sbは、0.2%~6%必要となる。

【0022】

実験例4

更に、本発明者らは、GaInNAsSb井戸層を用いて波長を $1.3\mu\text{m}$ まで長くする研究を行い、次の実験例4を行った。

GaInNAsSb井戸層とGaAs障壁層とを用いた場合は、図9のグラフ(1)から(5)に示すように、波長 $1.2\mu\text{m}$ 近傍に比較して、波長 $1.3\mu\text{m}$ 近傍では、PL強度が20分の1に減少してしまうという問題があった。

図9では、GaInNAsSbのIn組成とN組成を変えて井戸層を構成し、実験を種々行った結果を示しているが、障壁層がGaAs層である限り、井戸層の組成を変化しても、PL強度はある一定の曲線に沿って減少する傾向があった

## 【0023】

図9のグラフ(1)から(5)の作製では、まず、 $n\text{-GaAs}(100)$ 面基板上に $n\text{-GaAs}$ バッファ層を $0.2\mu\text{m}$ 、 $n\text{-In}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{P}$ クラッド層を $0.25\mu\text{m}$ 、 $\text{GaAs}$ 光閉じ込め層を $0.1\mu\text{m}$ 、 $\text{GaAs}$ バリア層を $0.03\mu\text{m}$ 、SQW活性層を $7.3\text{nm}$ 、 $\text{GaAs}$ バリア層を $0.03\mu\text{m}$ 、 $\text{GaAs}$ 光閉じ込め層を $0.1\mu\text{m}$ 、及び $p\text{-In}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{P}$ クラッド層を $0.25\mu\text{m}$ を、この順序で、順次、成長させ、共振器構造を構成する積層構造を形成した。

SQW層は、 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}_{1-y-0.016}\text{As}_y\text{Sb}_{0.016}$ で構成されている。

## 【0024】

井戸層及び障壁層の成長温度を $460^\circ\text{C}$ とし、 $\text{GaInNAs}(\text{Sb})$ 井戸層の $\text{In}$ 組成を $37\%$ とし、 $\text{N}$ 流量を $0.05\text{ccm}$ 、 $0.10\text{ccm}$ 、及び $0.15\text{ccm}$ に変えて、また、 $\text{In}$ 組成を $39\%$ とし、 $\text{N}$ 流量を $0.05\text{ccm}$ 、及び $0.10\text{ccm}$ に変えて、それぞれ、井戸層を形成し、積層構造の成長後、結晶性を向上させるために、 $\text{N}_2$ 雰囲気中で $500\sim 700^\circ\text{C}$ で10分間熱処理を施した。

そして、それら井戸層を有するレーザ構造のPL波長及びPL強度を測定し、測定結果を図9のグラフ(1)から(5)に示した。図9は、横軸にPL波長( $\mu\text{m}$ )を取り、縦軸にPL強度(%)を取っていて、PL強度の波長依存性を示している。尚、図9の縦軸のPL強度は、相対強度比較で表されている。

図9のグラフ(1)から(5)の各点の数値は、それぞれ、表1から表5に示されている。

【表 1】

G a A s バリア : I n 3 7 %、N 流量 0 . 0 5 c c m

熱処理温度	波長	P L 強度
( ° C )	( $\mu$ m )	( a . u . )
500	1.223	0.69
550	1.212	0.99
600	1.192	1.7
650	1.181	1.58
700		

【表 2】

G a A s バリア : I n 3 7 %、N 流量 0 . 1 0 c c m

熱処理温度	波長	P L 強度
( ° C )	( $\mu$ m )	( a . u . )
500	1.263	0.43
550	1.252	0.47
600	1.232	0.9
650	1.211	0.81
700		

【表 3】

GaAs バリア : In 3 7 %、N 流量 0 . 1 5 c c m

熱処理温度	波長	P L 強度
( ° C )	( $\mu$ m )	( a . u . )
500	1.338	0.04
550	1.312	0.06
600	1.28	0.17
650	1.266	0.28
700	1.246	0.56

【表 4】

GaAs バリア : In 3 9 %、N 流量 0 . 0 5 c c m

熱処理温度	波長	P L 強度
( ° C )	( $\mu$ m )	( a . u . )
500	1.255	0.54
550	1.249	0.54
600	1.23	0.74
650	1.218	0.49
700		



【表 5】

GaAs バリア : In 3 9 %、N 流量 0. 1 0 c c m

熱処理温度	波長	PL 強度
( °C )	( $\mu$ m )	( a. u. )
500	1. 286	0. 28
550	1. 281	0. 2
600	1. 257	0. 44
650	1. 238	0. 54
700		

## 【 0 0 2 5 】

高温の熱処理を施すことにより、フォトルミネッセンス (PL) 強度は、高温の熱処理を施さないエピタキシャル成長させたまま (as-grown) のエピタキシャル成長層に比べて、数倍増大する。但し、その際に、GaInNAs (Sb) 井戸層のバンドギャップは短波長化する。

例えば、In 組成 3 7 %、N = 0. 0 5 c c m のときの量子井戸の波長と強度との関係は、グラフ (1) に示してある。グラフ (1) から判る通り、as-grown での波長は、1. 2 2 2  $\mu$  m、5 5 0 °C の熱処理で 1. 2 1  $\mu$  m、6 5 0 °C の熱処理で 1. 1 8  $\mu$  m となる。

## 【 0 0 2 6 】

図 9 に示すように、GaAs バリアレーザ構造は、井戸層の組成にかかわらず、波長 1. 3  $\mu$  m の PL 波長のレーザ構造の PL 強度は、PL 波長 1. 2  $\mu$  m の GaInNAs (Sb) 井戸層に比べて著しく低下し、特に井戸層の In 組成が 3 7 %、N 流量が 0. 1 5 c c m の場合、グラフ (3) に示すように、PL 強度は 2 0 分の 1 に減少してしまう。

PL 強度の減少は、これらの結晶性が悪いことに起因している。

## 【 0 0 2 7 】

そこで、GaNA s をバリア層とした以下のような構造を採用することによって、PL 強度減少問題を解決することを検討した。

n-GaAs (100) 面基板上に n-GaAs バッファ層を  $0.2\ \mu\text{m}$ 、n-In<sub>0.47</sub>Ga<sub>0.53</sub>P クラッド層を  $0.25\ \mu\text{m}$ 、GaAs 光閉じ込め層を  $0.1\ \mu\text{m}$ 、GaN<sub>1-y</sub>As<sub>y</sub> バリア層を  $0.03\ \mu\text{m}$ 、SQW 活性層を  $7.3\ \text{nm}$ 、GaN<sub>1-y</sub>As<sub>y</sub> バリア層を  $0.03\ \mu\text{m}$ 、GaAs 光閉じ込め層を  $0.1\ \mu\text{m}$ 、及び p-In<sub>0.47</sub>Ga<sub>0.53</sub>P クラッド層を  $0.25\ \mu\text{m}$  を、この順序で、順次、成長させ、共振器構造を構成する積層構造を形成した。

## 【0028】

SQW 層は、GaAs バリアレーザ構造と同様に、Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N<sub>1-y-0.016</sub>As<sub>y</sub>Sb<sub>0.016</sub> で構成されている。

In 組成 (1-x) を 35% から 39% まで、変化させて、種々の SQW 層を構成し、GaN<sub>1-y</sub>As<sub>y</sub> バリア層の N 組成もそれに応じて 0.66% から 1.8% まで (N<sub>2</sub> 流量で言うと  $0.05\ \text{ccm}$  から  $0.15\ \text{ccm}$  まで) 変化させて、バリア層を構成している。

## 【0029】

GaInNAs (Sb) 井戸層の In 組成を 37% とし、N 組成を 0.33% から 1.8% まで (N<sub>2</sub> 流量で言うと N 流量を  $0.05\ \text{ccm}$ 、 $0.10\ \text{ccm}$ 、及び  $0.15\ \text{ccm}$ ) に変えて、また、In 組成を 39% とし N 流量を  $0.05\ \text{ccm}$  で、井戸層を形成し、熱処理前後で、それぞれの試料レーザ構造の PL 波長と PL 強度を測定し、図 9 のグラフ (6) から (9) に示した。

図 9 のグラフ (6) から (9) の各点の数値は、それぞれ、表 6 から表 9 に示されている。

【表 6】

GaNA s バリア : In 37 %、N 流量 0.05 c c m

熱処理温度	波長	P L 強度
( ° C )	( $\mu$ m )	( a. u. )
500	1.243	0.52
550	1.24	0.96
600	1.219	2.2
650	1.206	2.7
700	1.198	5.5

【表 7】

GaNA s バリア : In 37 %、N 流量 0.10 c c m

熱処理温度	波長	P L 強度
( ° C )	( $\mu$ m )	( a. u. )
500	1.279	0.24
550	1.274	0.45
600	1.253	1.4
650	1.234	2
700	1.226	2.4

【表 8】

GaNA s バリア : I n 37%、N 流量 0.15 c c m

熱処理温度	波長	P L 強度
( ° C )	( μ m )	( a. u. )
500	1.348	0.03
550	1.336	0.29
600	1.328	0.38
650	1.296	1.23
700	1.262	1.83

【表 9】

GaNA s バリア : I n 39%、N 流量 0.05 c c m

熱処理温度	波長	P L 強度
( ° C )	( μ m )	( a. u. )
500		
550	1.24	0.09
600	1.226	3.7
650	1.221	3.9
700		

## 【 0 0 3 0 】

GaNA s 障壁層の場合、as-grownのエピタキシャル成長層の P L 強度は低い  
が、650℃以上で熱処理を施すと、P L 強度が大幅に増大する。

例えば、井戸層の組成が  $Ga_{0.63}In_{0.37}N_{0.009}As_{0.975}Sb_{0.016}$  で、  
障壁層の組成が  $GaN_{0.018}As_{0.982}$  の量子井戸構造を成長させた後、650℃  
で熱処理することにより、図9のグラフ(8)に示すように、P L 波長は1.  
30 μ m が得られ、P L 強度も波長1.20 μ m 付近のGaAs バリアレーザ構  
造とほぼ同程度の P L 強度が得られた。図9のグラフ(8)では、この組成の活  
性層において、右から、550℃、600℃、650℃、及び700℃の熱処理

後のデータを順に示している。

### 【0031】

繰り返すと、井戸層の組成を  $\text{Ga}_{0.63}\text{In}_{0.37}\text{N}_{0.009}\text{As}_{0.975}\text{Sb}_{0.016}$  で構成し、バリア層の組成を  $\text{Ga}\text{N}_{0.018}\text{As}_{0.982}$  ( $\lambda_g = 1.08 \mu\text{m}$ ) で構成し、成長後  $650^\circ\text{C}$  で熱処理するところにより、図9のグラフ(8)に示すように、PL波長は  $1.30 \mu\text{m}$  が得られ、波長  $1.30 \mu\text{m}$  でのPL強度も波長  $1.20 \mu\text{m}$  付近の  $\text{GaAs}$  バリアレーザとほぼ、同程度のPL強度が得られる。

### 【0032】

$\text{GaNA s}$  バリアによってPL強度が向上する理由は、障壁層及び井戸層の双方にNが含まれていることにより、ホモエピタキシャルに近づくので、結晶性が向上しているからであると考えられる。

そして、 $\text{Ga}_{0.63}\text{In}_{0.37}\text{N}_{0.009}\text{As}_{0.975}\text{Sb}_{0.016} / \text{Ga}\text{N}_{0.018}\text{As}_{0.982}$  - SQWレーザにより、ブロードコンタクトレーザを作製したところ、共振器長  $900 \mu\text{m}$  で  $570 \text{ A/cm}^2$  という低しきい値電流密度が得られた。

### 【0033】

また、図9及び表1から表9に示すデータを整理して、In組成が37%で、N組成が、それぞれ、0.35%、0.63%、及び0.90%の  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-y_1-y_2}\text{N}_{y_1}\text{Sb}_{y_2}$  井戸層と  $\text{GaAs}$  バリア層との組み合わせについて、それぞれ、熱処理温度をパラメータにして、PL波長とPL強度との関係を求めたところ、図10を得た。

また、In組成37%で、N組成が、それぞれ、0.35%及び0.90%の  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-y_1-y_2}\text{N}_{y_1}\text{Sb}_{y_2}$  井戸層と  $\text{GaNA s}$  バリア層の組み合わせについて、それぞれ、熱処理温度をパラメータにして、PL波長とPL強度との関係を求めたところ、図11を得た。

### 【0034】

$\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-y_1-y_2}\text{N}_{y_1}\text{Sb}_{y_2}$  井戸層を用いたとき、高いPL強度を得るための好適な熱処理温度は、図10及び図11から、以下の範囲であることが判る。

(1) GaAs バリア層のとき、井戸層の N 組成が 0.7% 未満のとき、 $600^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$  で熱処理する。

(2) GaAs バリア層のとき、井戸層の N 組成が 0.7% 以上 3% 以下のとき、 $700^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$  で熱処理する。

(3) GaNAs バリア層のとき、井戸層の N 組成に関係なく、 $700^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$  で熱処理する。

#### 【0035】

以上の実験及び実験結果の考察から、発光波長  $1.2\mu\text{m}$  帯の III 族比 In 組成 30% 以上の GaInAs 系では、V 族組成比 0.3% 以上 0.8% 以下の範囲で Sb を構成元素として GaInAs 層の成長の際に添加し、GaInNAs 系では、V 族組成比 0.2% 以上 2.5% 以下の範囲の Sb を構成元素として GaInNAs 層の成長の際に添加することにより、光学的品質を大幅に改善できることが判った。

ここで、N 組成を上げると、結晶性が悪くなるので、実用上の限界として、N の V 族組成比は、3% 未満である。

図 9 の実験で述べたように、障壁層を GaNAs とすることで、波長  $1.3\mu\text{m}$  での低しきい値発振が更に容易となる。この際、GaNAs は  $\text{GaN}_y\text{As}_{1-y}$  ( $y < 0.05$ ) を用いる。

#### 【0036】

そこで、上記目的を達成するために、上述の知見に基づいて、本発明に係る半導体レーザ素子（以下、第 1 の発明と言う）は、GaAs 基板上に、光を発生する活性層と、光を閉じ込めるクラッド層とを有し、発生した光からレーザ光を得る共振器構造を備えて、基板に平行な方向にレーザ光を放射する端面出射型半導体レーザ素子、又は基板上に、一对の半導体多層膜反射鏡と、一对の半導体多層膜反射鏡の間に配置され、光を発生する活性層とを有し、発生した光からレーザ光を得る共振器構造を備えて、基板に直交する方向にレーザ光を放射する面発光型半導体レーザ素子において、

上記活性層が、III 族中の In 組成が 30% 以上の  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$  井戸層 ( $0.003 \leq y \leq 0.008$ ) を有する単一又は多重量子井戸構造とし

て形成されていることを特徴としている。

本発明の好適な実施態様では、発光波長が  $1.18 \mu\text{m}$  以上である。

【 0 0 3 7 】

本発明に係る別の半導体レーザ素子（以下、第2の発明と言う）は、GaAs基板上に、光を発生する活性層と、光を閉じ込めるクラッド層とを有し、発生した光からレーザ光を得る共振器構造を備えて、基板に平行な方向にレーザ光を放射する端面出射型半導体レーザ素子、又は基板上に、一对の半導体多層膜反射鏡と、一对の半導体多層膜反射鏡の間に配置され、光を発生する活性層とを有し、発生した光からレーザ光を得る共振器構造を備えて、基板に直交する方向にレーザ光を放射する面発光型半導体レーザ素子において、

上記活性層が、III族中のIn組成が30%以上の $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-y_1-y_2}\text{N}_{y_1}\text{Sb}_{y_2}$ 井戸層（但し、 $0 < y_1 < 0.03$ 、 $0.002 \leq y_2 \leq 0.06$ ）を有する単一又は多重量子井戸構造として形成されていることを特徴としている。

第2の発明では、 $\text{GaInNAsSb}$ 井戸層と、 $\text{GaN}_y\text{As}$ （ $y < 0.05$ ）障壁層とを用いることにより、低しきい値で  $1.3 \mu\text{m}$  以上のレーザ光を発振させることが可能となる。

【 0 0 3 8 】

本発明に係る更に別の半導体レーザ素子（以下、第3の発明と言う）は、GaAs基板上に、光を発生する活性層と、光を閉じ込めるクラッド層とを有し、発生した光からレーザ光を得る共振器構造を備えて、基板に平行な方向にレーザ光を放射する端面出射型半導体レーザ素子、又は基板上に、一对の半導体多層膜反射鏡と、一对の半導体多層膜反射鏡の間に配置され、光を発生する活性層とを有し、発生した光からレーザ光を得る共振器構造を備えて、基板に直交する方向にレーザ光を放射する面発光型半導体レーザ素子において、

上記活性層が、III族中のIn組成が30%以上の $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_{1-y_1-y_2}\text{N}_{y_1}\text{Sb}_{y_2}$ 井戸層（但し、 $0 < y_1 < 0.03$ ）を有する単一又は多重量子井戸構造として形成され、

障壁層が、 $\text{GaN}_y\text{As}_{1-y}$ （ $0 < y < 0.05$ ）層として形成されていること

を特徴としている。

【0039】

また、本発明に係る半導体レーザ素子の作製方法は、III 族中の In 組成が 30% 以上の  $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y}Sb_y$  井戸層（但し、 $0.003 \leq y \leq 0.008$ ）を有する単一又は多重量子井戸構造の活性層を備える半導体レーザ素子の作製方法であって、

各化合物半導体層を分子線エピタキシー法によりエピタキシャル成長させて、共振器構造を構成する化合物半導体層の積層構造を形成することを特徴としている。

【0040】

更には、本発明に係る別の半導体レーザ素子の作製方法は、III 族中の In 組成が 30% 以上の  $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y_1-y_2}N_{y_1}Sb_{y_2}$  井戸層（但し、 $y_1 < 0.03$ 、 $0.002 \leq y_2 \leq 0.06$ ）を有する単一又は多重量子井戸構造の活性層を備える半導体レーザ素子の作製方法であって、

各化合物半導体層を分子線エピタキシー法によりエピタキシャル成長させて、共振器構造を構成する化合物半導体層の積層構造を形成することを特徴としている。

【0041】

また、本発明に係る更に別の半導体レーザ素子の作製方法は、III 族中の In 組成が 30% 以上の  $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y_1-y_2}N_{y_1}Sb_{y_2}$  井戸層（但し、 $y_1 < 0.03$ 、 $0.002 \leq y_2 \leq 0.06$ ）を有する単一又は多重量子井戸構造の活性層を備える半導体レーザ素子の作製方法であって、

共振器構造を構成する化合物半導体層の積層構造を形成した後、 $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y_1-y_2}N_{y_1}Sb_{y_2}$  井戸層の  $y_1$  が、 $0 < y_1 < 0.007$  のとき、積層構造に  $570^\circ\text{C}$  以上  $630^\circ\text{C}$  以下の範囲の温度で熱処理を施し、 $0.007 \leq y_1 < 0.03$  のとき、積層構造に  $670^\circ\text{C}$  以上  $730^\circ\text{C}$  以下の範囲の温度で熱処理を施すことを特徴としている。

【0042】

本発明に係る更に別の半導体レーザ素子の作製方法は、III 族中の In 組成が



30%以上の $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y_1-y_2}N_{y_1}Sb_{y_2}$ 井戸層（但し、 $y_1 < 0.03$ 、 $0.002 \leq y_2 \leq 0.06$ ）及び $GaN_yAs_{1-y}$ （ $0 < y < 0.05$ ）障壁層を有する単一又は多重量子井戸構造の活性層を備える半導体レーザ素子の作製方法であって、

共振器構造を構成する化合物半導体層の積層構造を形成した後、積層構造に675℃以上725℃以下の範囲の温度で熱処理を施すことを特徴としている。

#### 【0043】

熱処理を施すことにより、1.3 μmにおいて、PL強度が波長1.2 μm付近のGaAsバリアレーザ構造とほぼ同じ数値が得られる。

本発明に係る半導体レーザ素子の作製方法は、端面出射型半導体レーザ素子の作製にも、また面発光型半導体レーザ素子の作製にも適用できる。

#### 【0044】

以上の発明では、SCH構造、及び $Al_xGa_{1-x}As$ を用いたGRIN (Graded Refractive Index) - SCH構造のいずれの光閉じ込め構造にも適用でき、また、導波路構造では、リッジ導波路型半導体レーザ素子、及び埋め込み型ヘテロ構造(BH)半導体レーザ素子のいずれにも適用できる。

また、N、Sbの量を調整することにより、波長980 nm帯、1480 nm帯、1550 nm帯、1650 nm帯の半導体レーザ素子にも適用できる。

#### 【0045】

#### 【発明の実施の形態】

以下に、添付図面を参照して、実施形態例に基づいて本発明をより詳細に説明する。

#### 半導体レーザ素子の実施形態例1

本実施形態例は、第1の発明に係る半導体レーザ素子を発光波長1.2 μm帯GaInAsSb半導体レーザ素子に適用した実施形態の一例であって、図1は本実施形態例の半導体レーザ素子のエピタキシャル構造を示す断面図である。

本実施形態例の半導体レーザ素子10は、図1に示すように、板厚100 μm程度のn-GaAs(100)面基板12上に、順次、成膜された、膜厚0.5 μmのn-GaAs( $n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )バッファ層14、膜厚1.5 μm

の  $n\text{-In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$  ( $n = 1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ) クラッド層 16、膜厚  $0.1 \mu\text{m}$  の  $\text{GaAs}$  光閉じ込め層 18、 $\text{GaInAsSb}$  単一量子井戸層を有する  $\text{SQW}$  活性層 20、膜厚  $0.1 \mu\text{m}$  の  $\text{GaAs}$  光閉じ込め層 22、及び膜厚  $1.5 \mu\text{m}$  の  $p\text{-In}_{0.49}\text{Ga}_{0.51}\text{P}$  ( $p = 1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ) クラッド層 24、膜厚  $0.3 \mu\text{m}$  の  $p\text{-GaAs}$  ( $p = 3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ) コンタクト層 26 の積層構造を有する。

## 【0046】

$\text{SQW}$  活性層 20 は、圧縮歪  $2.82\%$  の  $\text{Ga}_{0.61}\text{In}_{0.39}\text{As}_{0.9968}\text{Sb}_{0.0032}$  量子井戸層一層から構成され、井戸膜厚は  $7.3 \text{nm}$  である。

 $\text{GaInAsSb}$  の条件

チャンバー圧力 :  $9.0 \times 10^{-5} \text{Torr}$

成長温度 :  $460^\circ\text{C}$

クラッキング後の  $\text{AsH}_3$  のフラックス :  $8.5 \times 10^{-5} \text{Torr}$

$\text{GaInAsSb}$  の成長速度 :  $2.1 \mu\text{m}/\text{h}$

$\text{Sb}$  のフラックス :  $2.0 \times 10^{-7} \text{Torr}$

各層は、ガスソース MBE 法、MBE 法、CBE 法、MOCVD 法のいずれかによってエピタキシャル成長する。

## 【0047】

図示しないが、本実施形態例の半導体レーザ素子は、上述の積層構造をフォトリソグラフィ処理及びメサエッチング加工によって、活性層幅  $3 \mu\text{m}$  のリッジ導波路型半導体レーザ素子として形成されている。

そして、コンタクト層 26 上には、 $p$  側電極として  $\text{Au-Zn}$  または  $\text{Ti/Pt/Au}$  等の積層金属膜からなるオーミック性電極が形成され、また  $n\text{-GaAs}$  基板 12 の裏面には、 $n$  側電極として  $\text{Au-Ge/Ni/Au}$  の積層金属膜からなるオーミック性電極が形成されている。

本実施形態例では、共振器長を  $200 \mu\text{m}$  とし、前端面反射率  $78\%$ 、後端面反射率  $95\%$  の HR コーティングが施されている。

## 【0048】

そして、半導体レーザ素子試作品をボンディングして、光出力-注入電流特性

を調べたところ、20℃の電流しきい値は6mA、20℃から70℃のしきい値の特性温度は256K、また、CW発振波長は室温で1.20μmであった。

即ち、試作品の電流しきい値は、現在までに報告されている高歪GaInAs系半導体レーザの報告例中で最も低く、かつ、特性温度も従来のものに比べて著しく高いことが確認された。

【0049】

#### 半導体レーザ素子の実施形態例2

本実施形態例は、第2の発明に係る半導体レーザ素子を発光波長1.25～1.3μm帯GaInAsN半導体レーザ素子に適用した実施形態の一例であって、図2は本実施形態例の半導体レーザ素子のエピタキシャル構造を示す断面図である。

本実施形態例の半導体レーザ素子30は、図2に示すように、実施形態例1の半導体レーザ素子10のGaInAsSb単一量子井戸層を有するSQW活性層20に代えて、GaInAsNSb単一量子井戸層を有するSQW活性層32を備えていることを除いて、実施形態例1の半導体レーザ素子10と同じ構成を備えている。

SQW活性層32は、圧縮歪2.75%の $\text{Ga}_{0.61}\text{In}_{0.39}\text{As}_{0.9796}\text{N}_{0.0044}\text{Sb}_{0.016}$ 量子井戸層一層から構成され、井戸膜厚は7.3nmである。

【0050】

#### GaInAsSb層のエピタキシャル成長条件

チャンバー圧力 :  $9.5 \times 10^{-5} \text{Torr}$

成長温度 : 460℃

クラッキング後の $\text{AsH}_3$ のフラックス :  $8.5 \times 10^{-5} \text{Torr}$

GaInAsNSbの成長速度 :  $2.1 \mu\text{m/h}$

$\text{N}_2$ のフラックス :  $2.0 \times 10^{-6} \text{Torr}$

また、熱処理温度600℃でエピタキシャル成長させた積層構造に熱処理を10分間施した。

【0051】

実施形態例2の半導体レーザ素子30と同じ構成の試作品を作製した。

そして、半導体レーザ素子試作品をボンディングして、光出力－注入電流特性を調べたところ、 $20^{\circ}\text{C}$ の電流しきい値は $10\text{ mA}$ 、 $20^{\circ}\text{C}$ から $85^{\circ}\text{C}$ のしきい値の特性温度は $157\text{ K}$ 、また、CW発振波長は室温で $1.26\text{ }\mu\text{m}$ であった。

即ち、試作品の電流しきい値は、現在までに報告されているGaInNAs系半導体レーザの報告例中で最も低く、かつ、特性温度も著しく高いことが確認された。

#### 【0052】

実施形態例2では、CW発振波長が $1.26\text{ }\mu\text{m}$ であったが、実施形態例で、N組成及びSb組成を微調整し、更に $\text{GaN}_y\text{As}_{1-y}$  ( $N < 0.05$ ) バリアを用いることで、波長 $1.3\text{ }\mu\text{m}$ の半導体レーザ素子を作製することができる。実施形態例1、2では、単一量子井戸構造を例として本発明を説明しているが、多重量子井戸(MQW)構造でも良い。

また、実施形態例1及び2では、活性層として、In組成が39%のものを用いたが、このIn組成は15%から45%程度であることが好ましい。

#### 【0053】

実施形態例1及び2の量子井戸構造では、バリア層としてGaAs又GaNA sは層を用いているが、歪系も含めたGaInAsPでも良い。

また、光閉じ込め層としてGaAs層を用いているが、SCH構造の代わりに $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ を用いたGRIN (Graded Refractive Index)－SCH構造でも良い。クラッド層はAlGaAsでも良い。

実施形態例1及び2では、ストライプ半導体レーザ素子の構造として、リッジ導波路型半導体レーザ素子を例に示したが、埋め込み型ヘテロ構造(BH)ストライプ型半導体レーザ素子等でも構わない。

#### 【0054】

#### 実施形態例3

本実施形態例は、本発明に係る半導体レーザ素子を面発光型半導体レーザ素子に適用した実施形態の一例であって、図12は本実施形態例の面発光型半導体レーザ素子の構成を示す斜視図、及び図13は本実施形態例の面発光型半導体レーザ素子の要部の層構造図である。

本実施形態例の面発光型半導体レーザ素子 8 0 は、 $1.3\mu\text{m}$  帯  $\text{GaInNASb}/\text{GaNA s}$  を活性層とする面発光型半導体レーザ素子であって、図 1 2 に示すように、 $n\text{-GaAs}$  基板 8 2 の (100) 面基板面上に、膜厚  $0.5\mu\text{m}$  の  $n\text{-GaAs}$  バッファ層 ( $n=1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ ) 8 4、それぞれの層の厚さが  $\lambda/4n$  ( $\lambda$  は発振波長、 $n$  は屈折率) の  $n\text{-GaAs}/n\text{-Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$  の 3 0 ペアからなる下部 DBR ミラー 8 6、膜厚  $150\text{nm}$  のノンドープ  $\text{GaAs}$  下部クラッド層 8 8、量子井戸活性層 9 0、膜厚  $150\text{nm}$  のノンドープ  $\text{GaAs}$  上部クラッド層 9 2、それぞれの層の厚さが  $\lambda/4n$  ( $\lambda$  は発振波長、 $n$  は屈折率) の  $p\text{-Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}/p\text{-GaAs}$  の 2 5 ペアからなる上部 DBR ミラー 9 4、及び膜厚  $10\text{nm}$  の  $p\text{-GaAs}$  キャップ層 9 6 の積層構造を備えている。

## 【 0 0 5 5 】

更に、詳しくは、図 1 3 に示すように、下部 DBR ミラー 8 6 の一ペアは、膜厚  $94\text{nm}$  の  $n\text{-GaAs}$  と、膜厚  $110\text{nm}$  の  $n\text{-Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$  で構成されている。

## 【 0 0 5 6 】

量子井戸活性層 9 0 の井戸層及び障壁層は、それぞれ、膜厚  $7\text{nm}$  の  $\text{Ga}_{0.63}\text{In}_{0.37}\text{N}_{0.009}\text{As}_{0.975}\text{Sb}_{0.016}$  層、及び膜厚  $20\text{nm}$  の  $\text{Ga}_{0.018}\text{N}_{0.982}\text{As}$  層で構成され、井戸数は 2 である。

 $\text{GaInNASb}$  井戸層のエピタキシャル成長条件

チャンバー圧力	: $9.5\times 10^{-5}\text{Torr}$
成長温度	: $460^{\circ}\text{C}$
クラッキング後の $\text{AsH}_3$ のフラックス	: $8.5\times 10^{-5}\text{Torr}$
$\text{GaInAsNSb}$ の成長速度	: $2.1\mu\text{m}/\text{h}$
$\text{N}_2$ のフラックス	: $6\times 10^{-6}\text{Torr}$

また、熱処理温度  $700^{\circ}\text{C}$  でエピタキシャル成長させた積層構造に熱処理を 1 0 分間施した。

## 【 0 0 5 7 】

$p$ -上部 DBR ミラー 9 4 の一ペアは、膜厚  $110\text{nm}$  の  $\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{As}$

s と膜厚 94 nm の p-GaAs で構成されている。

そして、p-上部 DBR ミラー 94 の最下層は、膜厚 110 nm の  $Al_{0.9}Ga_{0.1}As$  に代えて、20 nm の AlAs 層 98 と、膜厚 90 nm の  $Al_{0.9}Ga_{0.1}As$  層とで構成されていて、後述するように、非酸化の AlAs 層 98 からなる電流注入領域と、電流注入領域以外の領域の AlAs 層 98 の Al が選択的に酸化されて転化した Al 酸化層 100 からなる電流狭窄領域とを構成している。

#### 【0058】

積層構造のうち、上部 DBR ミラー 94 は、AlAs 層 98 を露出させるように、フォトリソグラフィー処理及びエッチング加工により、溝幅が例えば 50  $\mu m$  の円形溝 102 が形成され、これにより、中央部が例えば直径 20  $\mu m$  の円形のメサポストに加工されている。

メサポストの外側から AlAs 層 98 の Al を選択的に酸化させることにより、直径 8  $\mu m$  の未酸化の AlAs 層 98 からなる電流注入領域と、Al 酸化層 100 からなる電流狭窄層とが形成されている。

#### 【0059】

メサポスト上を除き、溝 102 の壁を含む積層構造上面全面に、 $SiN_x$  膜 104 が保護膜として成膜されている。また、メサポスト上を除き  $SiN_x$  膜 104 上には、p-GaAs キャップ層 96 に接触するリング状電極が p 側電極 106 として設けられ、更に、電極引き出し用に Ti/Pt/Au パッド 108 が p 側電極 106 に接続するように形成されている。

基板裏面を研磨して基板厚さを例えば 100  $\mu m$  厚に調整した後、n-GaAs 基板 82 の裏面に n 側電極 110 が形成されている。

#### 【0060】

この構造で、AlAs 層選択酸化を用いることにより、しきい値電流 2 mA、100℃以上での CW 発振が得られた。

#### 【0061】

また、実施形態例 1～3 では、波長 1200 nm、波長 1250～1300 nm 帯の半導体レーザ素子を例として示したが、N、Sb の量を調整することによ

り、波長 9 8 0 n m 帯、1 4 8 0 n m 帯、1 5 5 0 n m 帯、1 6 5 0 n m 帯の半導体レーザ素子及び V C S E L にも適用できる。

【 0 0 6 2 】

【発明の効果】

本発明によれば、高歪 G a I n A s 井戸層や高歪 G a I n N A s 井戸層に S b を少量構成元素として添加することにより 3 次元成長を開始する膜厚を大きくできるので、井戸層の光学特性を向上させることができる。

また、G a N A s を障壁層とすることにより、1. 3  $\mu$  m 以上での低しきい値発振も可能となる。

これにより、発光波長 0. 9  $\mu$  m ~ 1. 6 5  $\mu$  m 帯の半導体レーザ素子であって、低しきい値電流密度で、且つ、高温特性を有するペルチエフリーのアクセス向け半導体レーザ素子及び面発光レーザ素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施形態例 1 の半導体レーザ素子のエピタキシャル構造を示す断面図である。

【図 2】

実施形態例 2 の半導体レーザ素子のエピタキシャル構造を示す断面図である。

【図 3】

発光波長 1. 2  $\mu$  m 帯の従来の高歪 G a I n A s 半導体レーザ素子のエピタキシャル構造の断面図である。

【図 4】

テスト積層構造体のエピタキシャル構造を示す断面図である。

【図 5】

実験例 1 の結果を示す G a I n A s S b / G a A s / I n G a P - S Q W の P L 特性の S b フラックス量依存性を示すグラフである。

【図 6】

実験例 1 の結果を示す G a A s S b の S b 組成と S b フラックス量の関係を示すグラフである。

【図 7】

実験例3の結果を示すGaInAsNSb/GaAs/InGaP-SQWのPL特性のSbフラックス量依存性を示すグラフである。

【図8】

図8(a)及び(b)は、それぞれ、 $2 \times 10^{-7}$ TorrのSbフラックス量及び $1 \times 10^{-6}$ TorrのSbフラックス量で成長させたGaInAsSbのTEM像写真の写しである。

【図9】

横軸にPL波長( $\mu\text{m}$ )を取り、縦軸にPL強度(%)を取っていて、PL強度の波長依存性を示している。

【図10】

熱処理温度をパラメータとし、横軸にPL波長( $\mu\text{m}$ )を取り、縦軸にPL強度(%)を取っていて、障壁層をGaAsとしたときのPL強度の波長及び熱処理温度依存性を示している。

【図11】

熱処理温度をパラメータとし、横軸にPL波長( $\mu\text{m}$ )を取り、縦軸にPL強度(%)を取っていて、障壁層をGaInAsとしたときのPL強度の波長及び熱処理温度依存性を示している。

【図12】

実施形態例3の面発光型半導体レーザ素子の構成を示す斜視図である。

【図13】

実施形態例3の面発光型半導体レーザ素子の要部の層構造図である。

【符号の説明】

- 10 実施形態例1の半導体レーザ素子のエピタキシャル構造
- 12 n-GaAs(100)面基板
- 14 膜厚 $0.5\mu\text{m}$ のn-GaAs( $n=1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ )バッファ層
- 16 膜厚 $1.5\mu\text{m}$ のn-In<sub>0.49</sub>Ga<sub>0.51</sub>P( $n=1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ )クラッド層
- 18 膜厚 $0.1\mu\text{m}$ のGaAs光閉じ込め層
- 20 圧縮歪2.82%のGa<sub>0.61</sub>In<sub>0.39</sub>As<sub>0.9968</sub>Sb<sub>0.0032</sub>単一量子井



戸層を有する S Q W 活性層

22 膜厚 0.1  $\mu\text{m}$  の G a A s 光閉じ込め層

24 膜厚 1.5  $\mu\text{m}$  の p - I n<sub>0.49</sub>G a<sub>0.51</sub>P (p =  $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ) クラッド層

26 膜厚 0.3  $\mu\text{m}$  の p - G a A s (p =  $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ) コンタクト層

30 実施形態例 2 の半導体レーザ素子のエピタキシャル構造

32 圧縮歪 2.81% の圧縮歪 2.81% の G a<sub>0.61</sub>I n<sub>0.39</sub>A s<sub>0.9796</sub>N<sub>0.0044</sub>S b<sub>0.016</sub> 単一量子井戸層を有する S Q W 活性層

40 発光波長 1.2  $\mu\text{m}$  の従来の高歪 G a I n A s 半導体レーザ素子のエピタキシャル構造

42 n - G a A s (100) 面基板

44 膜厚 0.2  $\mu\text{m}$  の n - G a A s バッファ層

46 膜厚 1.5  $\mu\text{m}$  の n - I n G a P クラッド層

48 膜厚 0.13  $\mu\text{m}$  の G a A s 光閉じ込め層

50 G a I n A s 活性層

52 膜厚 0.13  $\mu\text{m}$  の G a A s 光閉じ込め層

54 膜厚 1.5  $\mu\text{m}$  の p - I n G a P クラッド層

56 膜厚 0.35  $\mu\text{m}$  の p - G a A s コンタクト層

60 テスト積層構造体

62 n - G a A s (100) 面基板

64 膜厚 0.2  $\mu\text{m}$  の n - G a A s (n =  $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ) バッファ層

66 膜厚 0.25  $\mu\text{m}$  の n - I n<sub>0.47</sub>G a<sub>0.53</sub>P (n =  $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ )

クラッド層

68 膜厚 0.13  $\mu\text{m}$  の G a A s 光閉じ込め層

70 G a I n<sub>0.39</sub>A s S b / G a A s / I n G a P 単一量子井戸活性層

72 膜厚 0.13  $\mu\text{m}$  の G a A s 光閉じ込め層

74 膜厚 0.25  $\mu\text{m}$  の p - I n<sub>0.47</sub>G a<sub>0.53</sub>P (p =  $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ )

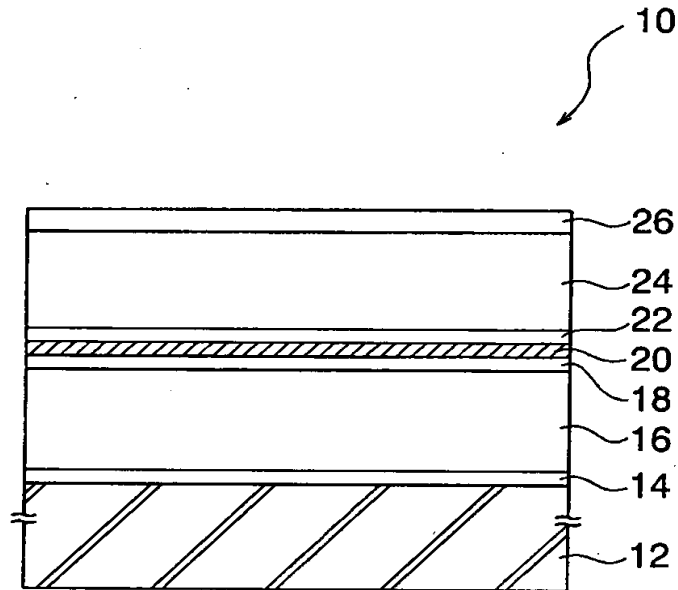
クラッド層

80 実施形態例 3 の面発光型半導体レーザ素子

- 8 2 n - G a A s 基板
- 8 4 n - G a A s バッファ層
- 8 6  $n - Al_{0.5} Ga_{0.5} As / n - Al_{0.7} Ga_{0.3} As$  の 3 0 ペアからなる下部 DBR ミラー
- 8 8 G a A s 下部クラッド層
- 9 0 量子井戸活性層 ( $Ga_{0.63} In_{0.37} N_{0.009} As_{0.975} Sb_{0.016}$  井戸層、 $GaN_{0.018} As_{0.982}$  障壁層)
- 9 2 G a A s 上部クラッド層
- 9 4  $p - Al_{0.9} Ga_{0.1} As / p - G a A s$  の 2 5 ペアからなる上部 DBR ミラー
- 9 6 p - G a A s キャップ層
- 9 8 A l A s 層
- 1 0 0 A l 酸化層
- 1 0 2 円形溝
- 1 0 4 保護膜
- 1 0 6 p 側電極
- 1 0 8 電極パッド
- 1 1 0 n 側電極

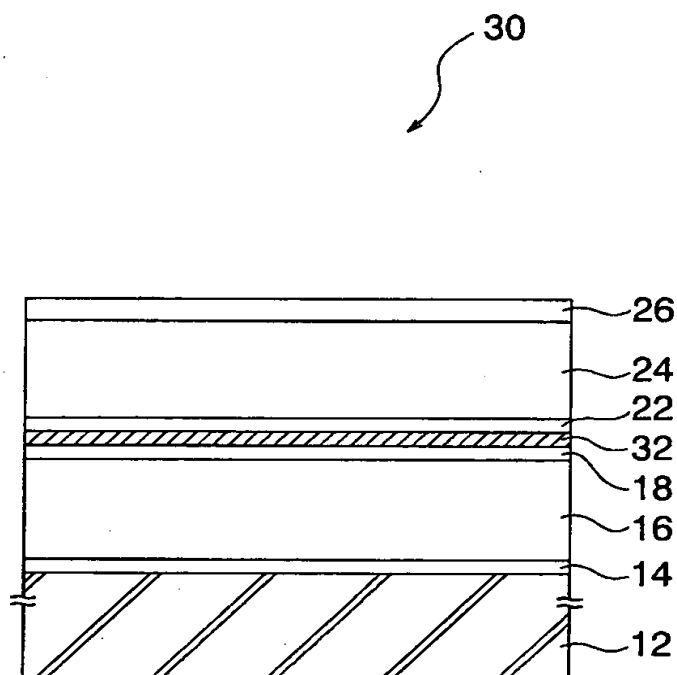
【書類名】 図面

【図 1】.



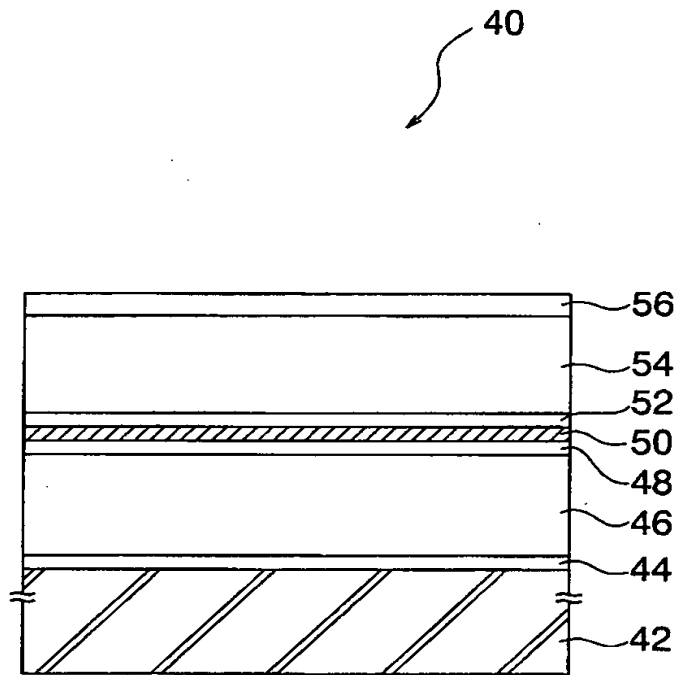
- 10 実施形態例1の半導体レーザ素子のエピタキシャル構造
- 12 n-GaAs (100) 面基板
- 14 膜厚 $0.5 \mu\text{m}$ のn-GaAs ( $n=1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ ) バッファ層
- 16 膜厚 $1.5 \mu\text{m}$ のn-In $_{0.49}$ Ga $_{0.51}$ P ( $n=1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ ) クラッド層
- 18 膜厚 $0.1 \mu\text{m}$ のGaAs光閉じ込め層
- 20 圧縮歪2.82%のGa $_{0.61}$ In $_{0.39}$ As $_{0.9968}$ Sb $_{0.0032}$ 単一量子井戸層を有するSQW活性層
- 22 膜厚 $0.1 \mu\text{m}$ のGaAs光閉じ込め層
- 24 膜厚 $1.5 \mu\text{m}$ のp-In $_{0.49}$ Ga $_{0.51}$ P ( $p=1 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ ) クラッド層
- 26 膜厚 $0.3 \mu\text{m}$ のp-GaAs ( $p=3 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ ) コンタクト層

【図 2】



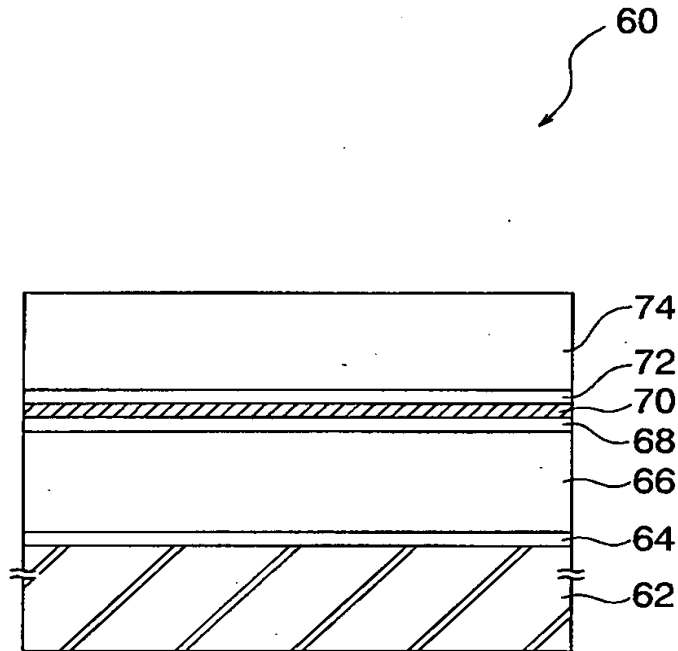
- 30 実施形態例2の半導体レーザ素子のエピタキシャル構造
- 12 n-GaAs (100) 面基板
- 14 膜厚 $0.5\mu\text{m}$ のn-GaAs ( $n=1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ ) バッファ層
- 16 膜厚 $1.5\mu\text{m}$ のn-In $_{0.47}$ Ga $_{0.53}$ P ( $n=1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ ) クラッド層
- 18 膜厚 $0.1\mu\text{m}$ のGaAs光閉じ込め層
- 32 圧縮歪2.75%のGa $_{0.61}$ In $_{0.39}$ As $_{0.9796}$ N $_{0.0044}$ Sb $_{0.016}$ 単一量子井戸層を有するSQW活性層
- 22 膜厚 $0.1\mu\text{m}$ のGaAs光閉じ込め層
- 24 膜厚 $1.5\mu\text{m}$ のp-In $_{0.47}$ Ga $_{0.53}$ P ( $p=1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ ) クラッド層
- 26 膜厚 $0.3\mu\text{m}$ のp-GaAs ( $p=3\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ ) コンタクト層

【図 3】



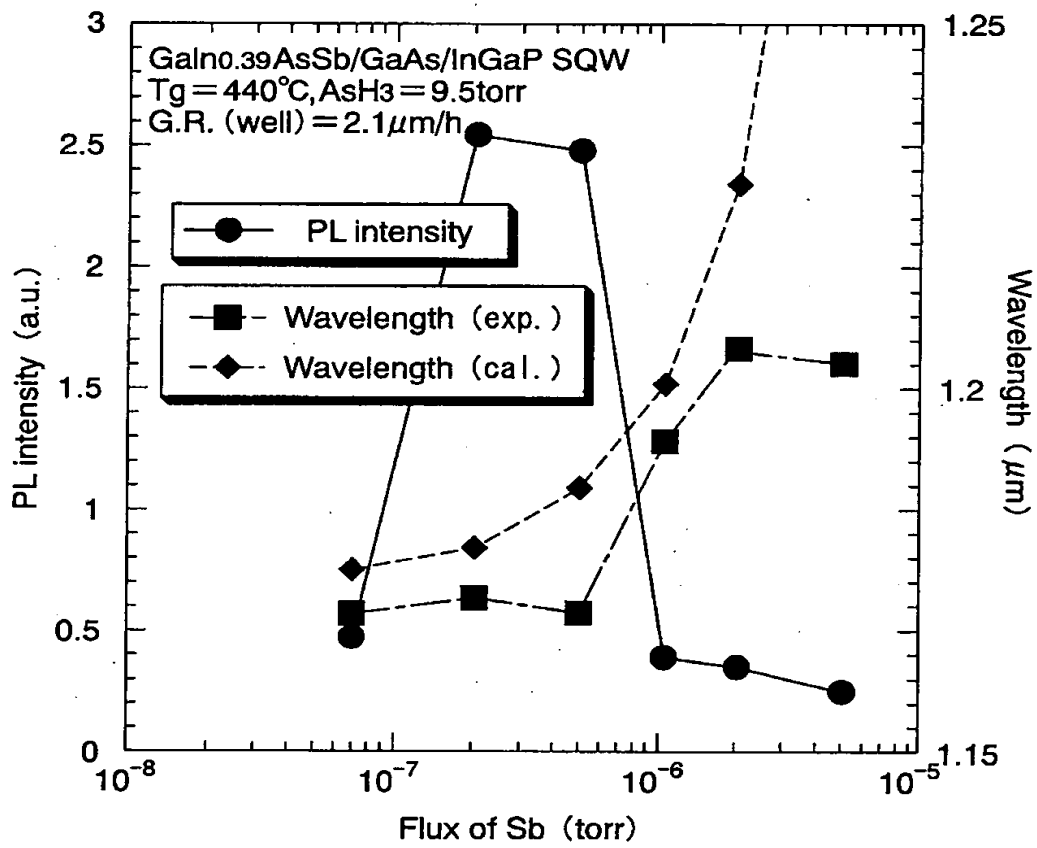
- 40 発光波長 $1.2\mu\text{m}$ の従来の高歪GaInAs半導体レーザ素子のエピタキシャル構造
- 42 n-GaAs (100)面基板
- 44 膜厚 $0.2\mu\text{m}$ のn-GaAsバッファ層
- 46 膜厚 $1.5\mu\text{m}$ のn-InGaPクラッド層
- 48 膜厚 $0.13\mu\text{m}$ のGaAs光閉じ込め層
- 50 GaInAs活性層
- 52 膜厚 $0.13\mu\text{m}$ のGaAs光閉じ込め層
- 54 膜厚 $1.5\mu\text{m}$ のp-InGaPクラッド層
- 56 膜厚 $0.35\mu\text{m}$ のp-GaAsコンタクト層

【図 4】

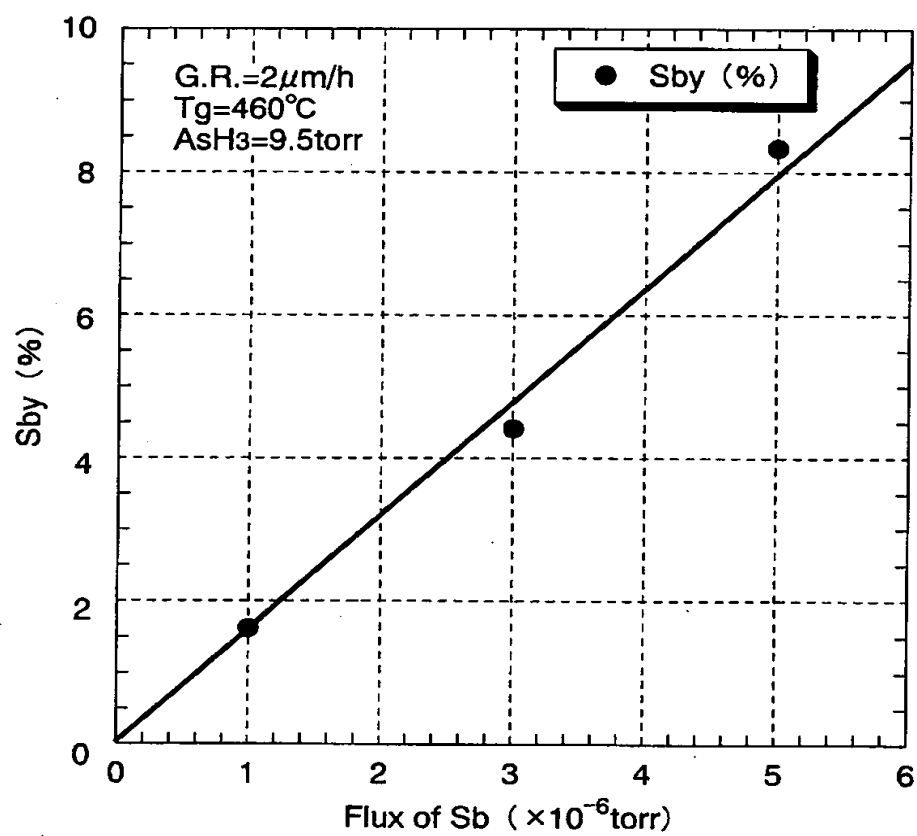


- 60 テスト積層構造体
- 62 n-GaAs (100) 面基板
- 64 膜厚  $0.2 \mu\text{m}$  の n-GaAs ( $n = 2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ) バッファ層
- 66 膜厚  $0.25 \mu\text{m}$  の n-In<sub>0.47</sub>Ga<sub>0.53</sub>P ( $n = 3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ) クラッド層
- 68 膜厚  $0.13 \mu\text{m}$  の GaAs 光閉じ込め層
- 70 GaIn<sub>0.39</sub>AsSb / GaAs 単一量子井戸層活性層
- 72 膜厚  $0.13 \mu\text{m}$  の GaAs 光閉じ込め層
- 74 膜厚  $0.25 \mu\text{m}$  の p-In<sub>0.47</sub>Ga<sub>0.53</sub>P ( $p = 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ) クラッド層

【図 5】

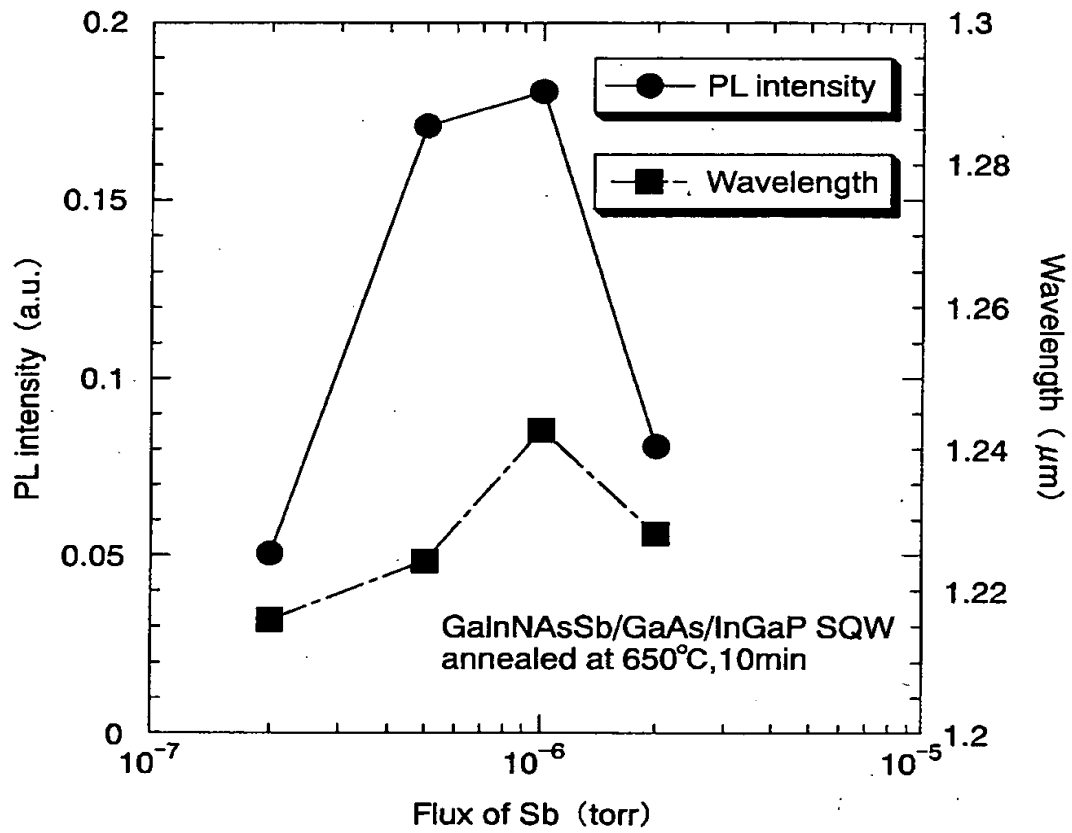


【図 6】

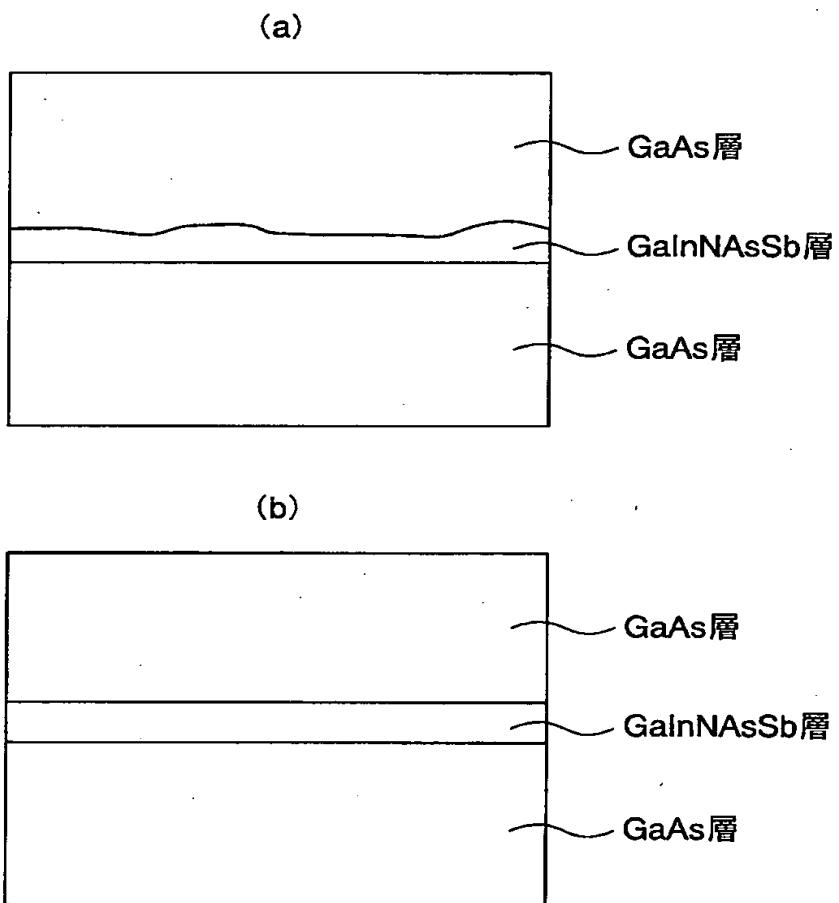




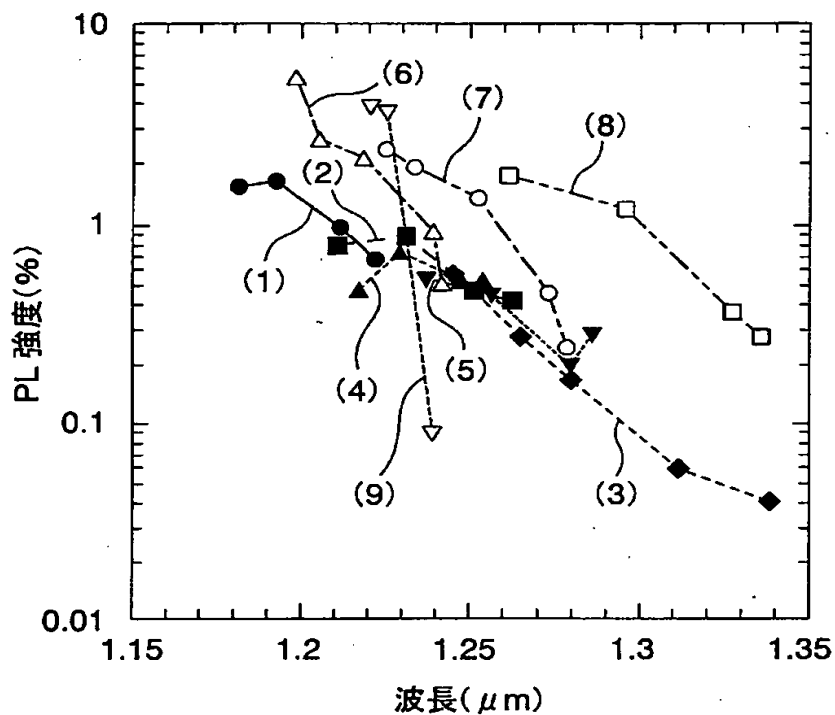
【図 7】



【図 8】



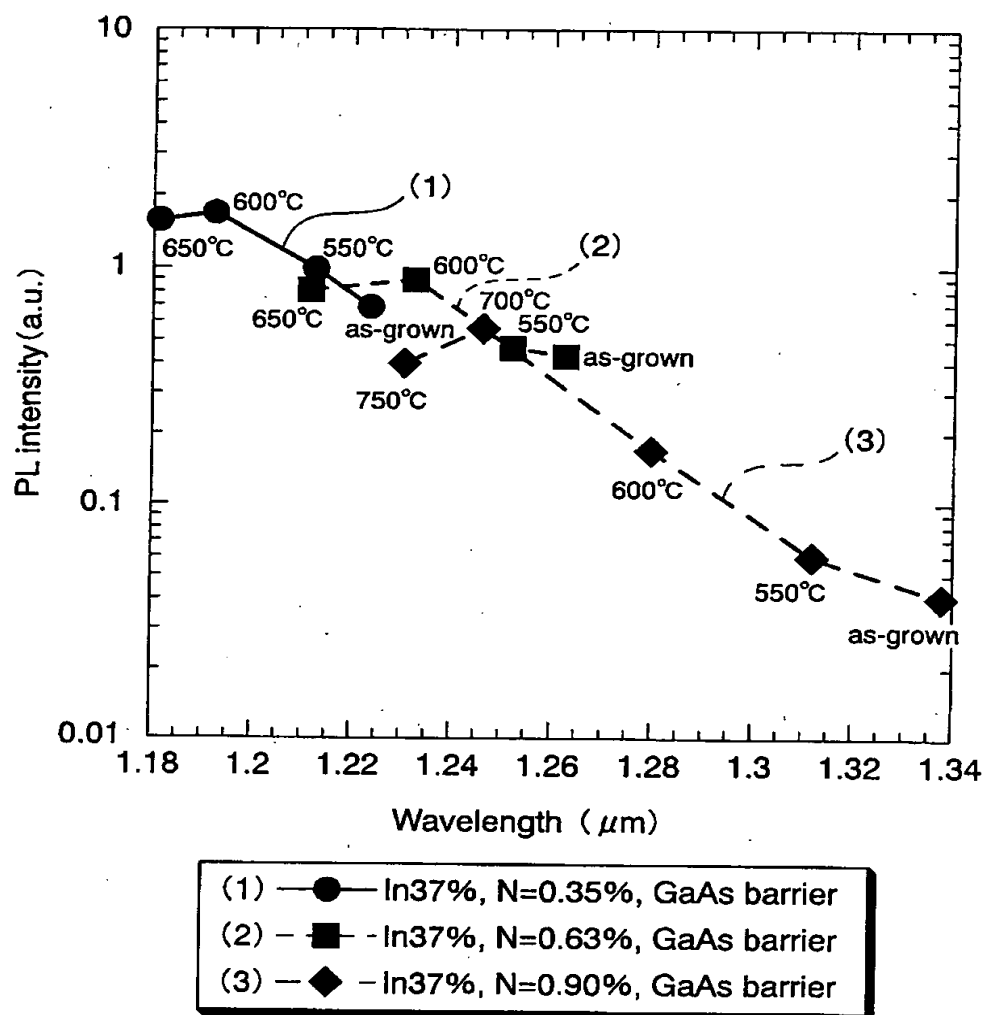
【図 9】



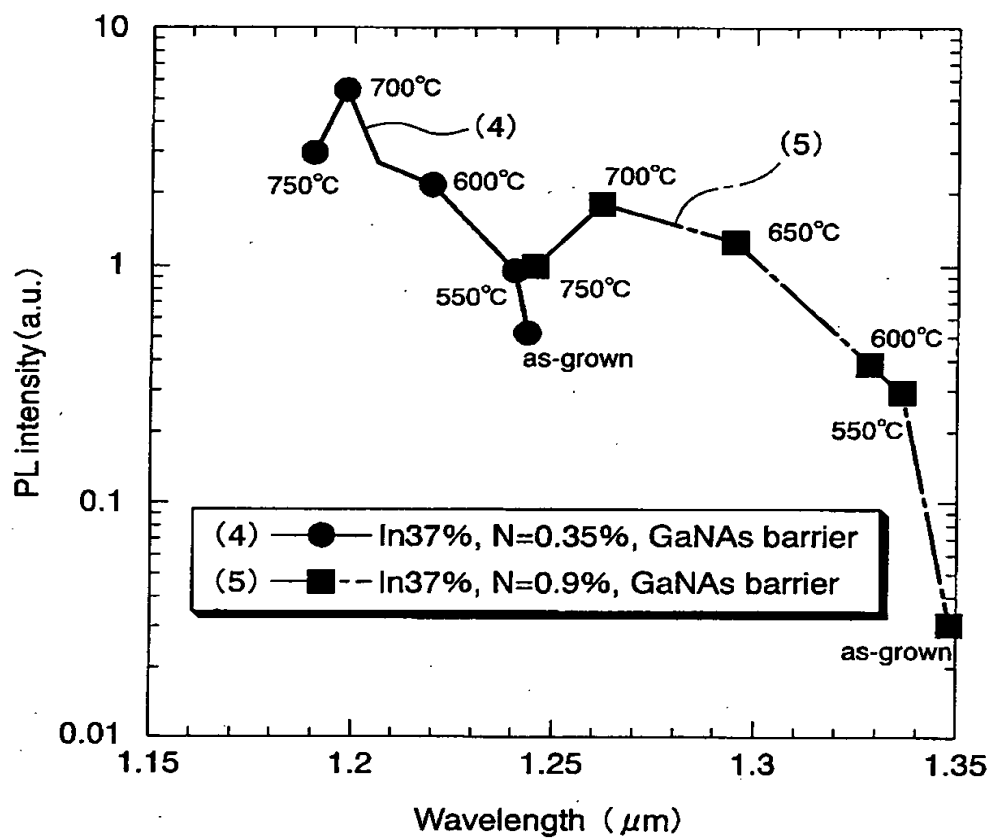
- (1) —●— In37% N=0.05ccm, GaAs barrier
- (2) —■— In37% N=0.10ccm, GaAs barrier
- (3) —◆— In37% N=0.15ccm, GaAs barrier
- (4) —▲— In39% N=0.05ccm, GaAs barrier
- (5) —▼— In39% N=0.10ccm, GaAs barrier
- (6) —△— In37% N=0.05ccm, GaNAs barrier
- (7) —○— In37% N=0.10ccm, GaNAs barrier
- (8) —□— In37% N=0.15ccm, GaNAs barrier
- (9) —▽— In39% N=0.05ccm, GaNAs barrier

GaAsバリアとGaNAsバリアによるPL強度と波長の関係の比較

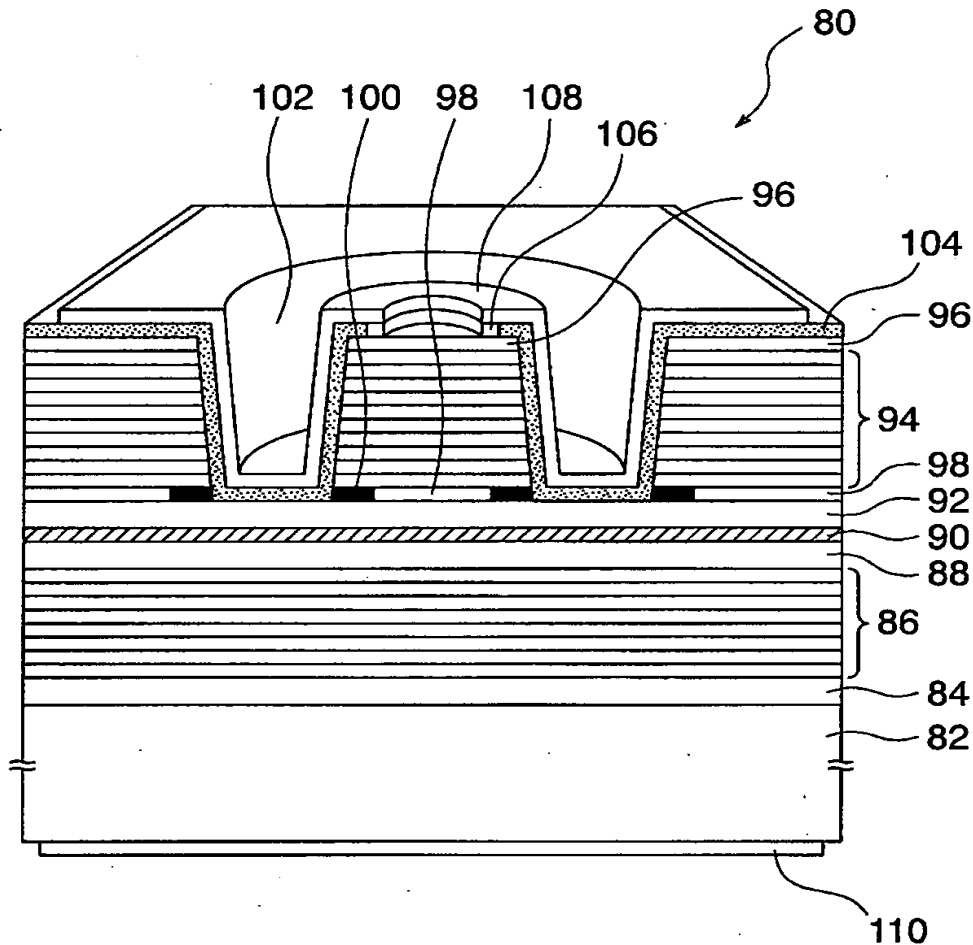
【図 10】



【図 1 1】

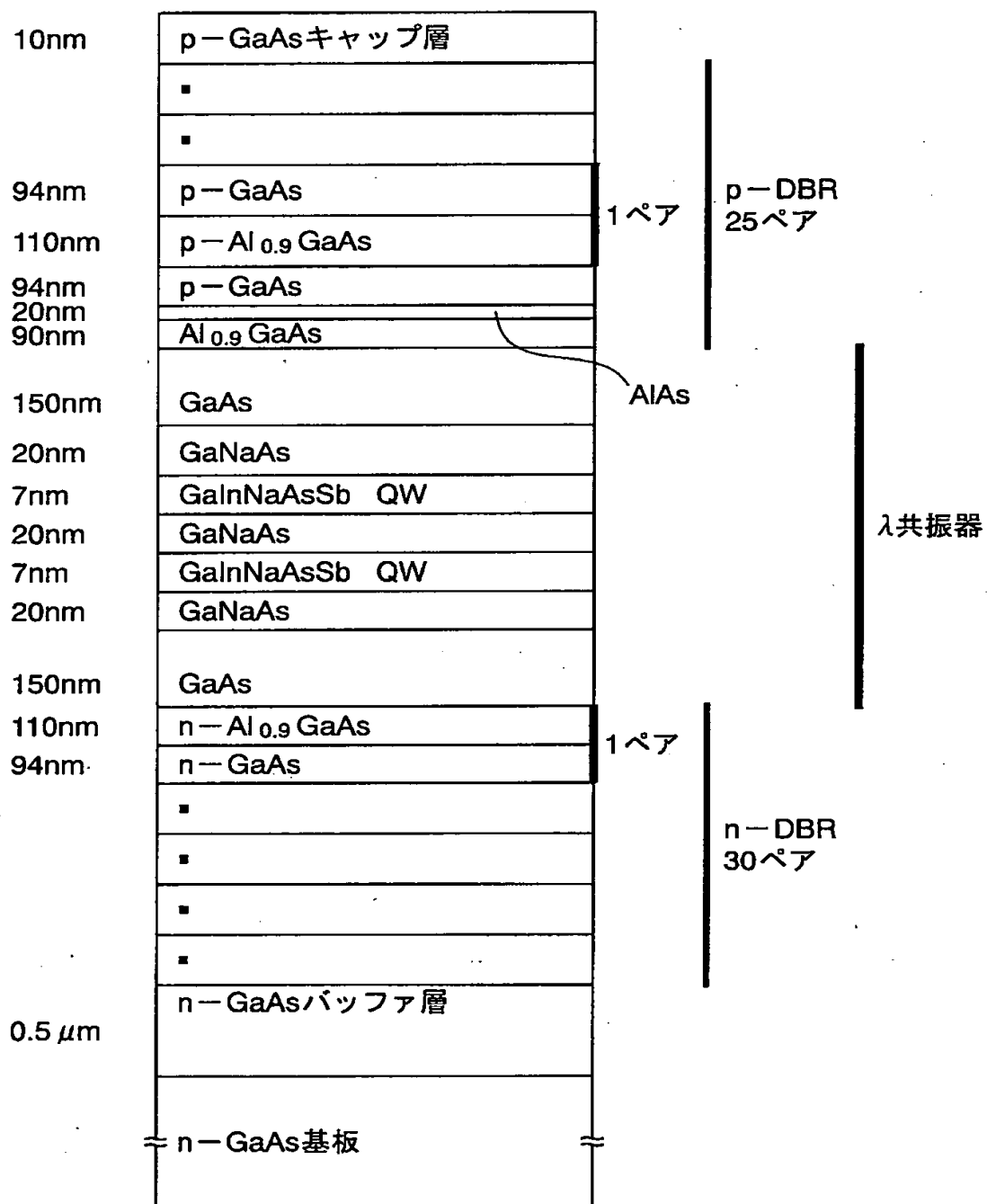


【図 1 2】



- 80 実施形態例3の面発光型レーザ素子
- 82 n-GaAs基板
- 84 n-GaAsバッファ層
- 86 n-Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As/n-Al<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>の30ペアからなる下部DBRミラー
- 88 GaAs下部クラッド層
- 90 量子井戸活性層(Ga<sub>0.63</sub>In<sub>0.37</sub>N<sub>0.009</sub>As<sub>0.975</sub>Sb<sub>0.016</sub>井戸層、  
GaN<sub>0.018</sub>As<sub>0.982</sub>障壁層)
- 92 GaAs上部クラッド層
- 94 p-Al<sub>0.9</sub>Ga<sub>0.1</sub>As/p-GaAsの25ペアからなる上部DBRミラー
- 96 p-GaAsキャップ層
- 98 AlAs層
- 100 Al酸化層
- 102 円形溝
- 104 保護膜
- 106 p側電極
- 108 電極パッド
- 110 n側電極

【図 13】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低しきい値で、且つ、特性温度の高い長波長帯半導体レーザを提供する。

【解決手段】 本半導体レーザ素子 10 は、活性層が高歪の  $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y}Sb_y$  井戸層（但し、 $0.003 \leq y \leq 0.008$ ）を有する単一又は多重量子井戸構造として形成されている。本半導体レーザ素子は、例えば  $n-GaAs$ （100）面基板 12 上に、順次、成膜された、 $n-GaAs$ （ $n=1 \times 10^{18} cm^{-3}$ ）バッファ層 14、 $n-In_{0.49}Ga_{0.51}P$ （ $n=1 \times 10^{18} cm^{-3}$ ）クラッド層 16、 $GaAs$  光閉じ込め層 18、 $GaInAsSb$  単一量子井戸層を有する SQW 活性層 20、 $GaAs$  光閉じ込め層 22、及び  $p-In_{0.49}Ga_{0.51}P$ （ $p=1 \times 10^{18} cm^{-3}$ ）クラッド層 24、 $p-GaAs$ （ $p=3 \times 10^{19} cm^{-3}$ ）コンタクト層 26 の積層構造を有する。SQW 活性層は、圧縮歪 2.82% の  $Ga_{0.61}In_{0.39}As_{0.9968}Sb_{0.0032}$  量子井戸層の一層と、 $GaAs$  障壁層とから構成され、井戸は 7.3 nm である。

【選択図】 図 1



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005290]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

氏 名 古河電気工業株式会社